

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> C01F 7/00, C01B 13/32, B01J 32/00, C04B 35/443, B01J 41/10, A61K 33/08, 33/24	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 96/23727  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 8. August 1996 (08.08.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE96/00149 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Januar 1996 (30.01.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 03 522.4      3. Februar 1995 (03.02.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RWE- DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DIBLITZ, Klaus [DE/DE]; Blankeneser Chaussee 16, D-22869 Schenefeld (DE). NOWECK, Klaus [DE/DE]; Sylter Strasse 19, D-25541 Brunsbüttel (DE). SCHIEFLER, Jan [DE/DE]; Emkendorf- strasse 11, D-22605 Hamburg (DE). BRASCH, Andrea [DE/DE]; Lütjenmarschweg 16, D-25704 Meldorf (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING HYDROTALCITES AND THEIR METAL OXIDES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROTALCITEN SOWIE DEREN METALLOXIDEN  <b>(57) Abstract</b>  A process is proposed for the production of highly pure hydrotalcites by the reaction of alcohols or alcohol mixtures with at least one or several divalent metals and at least one or several trivalent metals and the hydrolysis of the alcoholate mixture obtained with water. The corresponding metal oxides can be produced by calcining.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Es wird ein Verfahren bereitgestellt zur Herstellung von Hydrotalciten hoher Reinheit durch Umsetzung von Alkoholen oder Alkoholmischungen mit zumindest einem oder mehreren zweiwertigen Metallen und zumindest einem oder mehreren dreiwertigen Metallen und Hydrolyse des erhaltenen Alkoholatgemisches mit Wasser. Durch Kalzinieren können die entsprechenden Metalloxide hergestellt werden.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

1

## Verfahren zur Herstellung von Hydrotalciten sowie deren Metalloxiden

5

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Hydrotalciten. Diese sind Metallhydroxide mit Schichtstruktur und gehören zur Gruppe der anionischen Tonminerale. Weiter beinhaltet die Erfindung die durch Kalzinieren der erfindungsgemäß hergestellten Metallhydroxide hergestellten Metalloxide.

10

Metallhydroxide sind wichtige Vorstufen zur Herstellung von Metalloxiden, wie sie etwa als Rohstoffe für Feuerfestmaterialien, keramische Werkstoffe und Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. In

15

der Natur kommen Metallhydroxide überwiegend in Form von gemischten Metallhydroxiden vor. So gibt es eine Vielzahl von Tonmineralien, die durch ihren schichtförmigen Aufbau charakterisiert werden können. Am häufigsten treten kationische Tonmineralien auf, bei denen sich Kationen (z. B.

20

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc.) zwischen den negativ geladenen Schichten der Metallhydroxide befinden. Weit weniger häufig sind dagegen anionische Tonmineralien, bei den sich zwischen den positiv geladenen Metallhydroxidschichten Anionen befinden. Viele dieser anionischen Tonmineralien bestehen

25

aus den Hydroxiden der Hauptgruppenmetalle Magnesium und Aluminium und Hydroxiden der Übergangsmetalle wie Nickel, Chrom, Zink etc. Die Struktur solcher Tonminerale läßt sich von der Brucit-Struktur vom Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ableiten. Hierbei sind einige der divalenten  $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$

30

Oktaeder durch  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  - Oktaeder ersetzt. Als Beispiele seien Meixnerit mit der idealisierten Formel der Einheitszelle  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und Hydrotalcit  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  genannt. Das Verhältnis von Magnesium zu Aluminium

35

kann nach dem Stand der Technik zwischen 1.7 und 4 variieren. Die Metallhydroxidoktaeder sind über die Kanten zu Schichten verbunden. Zwischen den Schichten befindet sich Wasser sowie die zum Erreichen des Ladungsausgleichs erforderlichen interstitiellen Anionen. Die Anionen können

1

einfacher Natur wie z.B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  sein, sie können aber auch komplexerer Natur sein wie etwa voluminöse organische oder anorganische Anionen. Diese wurden bisher durch den Austausch einfacher Anionen oder Säurebehandlung in Gegenwart der gewünschten Anionen in die Schichten eingebaut.

5

10

15

20

25

30

35

Verfahren zur Herstellung von anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonmineralen sind vielfältig in der Literatur beschrieben. Dabei werden als Ausgangssubstanzen stets Salze der Metalle in Lösung gebracht und bei bestimmten pH-Bereichen miteinander vermengt. Beispiele sind US-PS 4,539,306 zur Herstellung von Hydrotalciten für pharmazeutische Anwendungen sowie W. T. Reichle in Journal of Catalysis 1985, 94, 547-557 und J. G. Nunan et al. in Inorganic Chemistry 1989, 28, 3868-3874. Misra et al. beschreibt in der US-PS 5,075,089 die Herstellung von Hydrotalciten mit schichtaufweitenden interstitiellen Anionen durch Austausch der Anionen bei erhöhten Temperaturen. Beispiele für den Einbau voluminöser organischer Anionen durch Anionenaustausch findet man in G. Lagaly et al., Inorganic Chemistry 1990, 29, 5201-5207. Miyata et al. beschreiben in Clay and Minerals, 1977, 25, 14-18 die Herstellung von Magnesium/Aluminium-Hydrotalciten durch Mischen von Lösungen der Salze  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und einer  $\text{NaOH}$ -Lösung. In der EP-A1- 0 536 879 wird die Herstellung von anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonmineralen mit schichtaufweitenden, anorganischen Anionen wie  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  oder  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$  beschrieben. Auch hier werden Lösungen der Metallsalze unter definierten pH-Bedingungen mit Lösungen der einzubauenden Salze versetzt. Zur Anwendung von anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonmineralen als Katalysatoren findet man Beispiele in der US-PS 4,774,212 und der US-PS 4,843,168 sowie der EP-A1- 0 536 879 und M. Drezdon, ACS-Symp. Ser., (Novel Mater. Heterog. Catal.), 1990, 437, 140-148.

1  
Einer weiten Verbreitung von anionischen, schichtförmig  
aufgebauten Tonmineralen stand bisher entgegen, daß  
bedingt durch deren Herstellung aus Lösungen von Metall-  
5 salzen nur eine zeitaufwendige diskontinuierliche Synthe-  
seroute bestand.

Weiter ist allgemein bekannt, daß die Reinheit von Kataly-  
satoren ein wichtiges Kriterium darstellt. Insbesondere  
10 sind Verunreinigungen durch Alkali- und Erdalkalimetalle  
störend. Solche Verunreinigungen sind jedoch beim Einsatz  
von Metallsalzen nicht oder nur durch extrem hohen Aufwand  
und dadurch hohen Kosten zu vermeiden. Weiter ist bisher  
kein Verfahren bekannt, hydrotalcitartige Tonminerale,  
15 welche nur  $\text{OH}^-$  Ionen in den Schichten aufweisen, ohne  
einen zusätzlichen nachfolgenden Ionenaustausch herzustel-  
len.

Die für die katalytische Charakteristik ausschlaggebende  
Eigenschaft solcher Tonminerale ist deren Basizität. Diese  
20 wird nach dem Stand der Technik wesentlich vom Verhältnis  
Magnesium zu Aluminium bestimmt [siehe dazu A. L.  
McKenzie, C. T. Fishel und R. J. Davis, J. Catal., 138  
(1992) 547]. Zur Anpassung der katalytischen Charakter-  
25 istik eines Katalysators ist daher eine möglichst breite  
Variation des Verhältnisses von Magnesium zu Aluminium  
wünschenswert. Es ist ebenfalls bisher nicht bekannt,  
schichtförmige, anionische Tonminerale mit einem Verhält-  
nis von Magnesium zu Aluminium kleiner als 1,7 herzustel-  
30 len.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein  
Verfahren zur Herstellung von anionischen, schichtförmig  
aufgebauten Tonmineralen zu entwickeln, welches die fol-  
35 genden Vorteile bietet:

- 1
- Die Synthese soll zeitsparend und kontinuierlich sowie diskontinuierlich durchführbar sein.
  - Es sollen preisgünstige und ohne weiteres verfügbare Ausgangsmaterialien verwendet werden.
  - 5 - Die so hergestellten anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonminerale sollen eine hohe Reinheit und einen geringen Alkaligehalt besitzen.
  - Es sollen auch solche anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonminerale darstellbar sein, welche als interstitielle Anionen nur Hydroxidionen aufweisen.
  - 10 - Die anionischen, schichtförmig aufgebauten Tonminerale sollen die für die katalytische Verwendbarkeit notwendigen großen Porenvolumina und Oberflächen besitzen.
  - 15 - Es sollen anionische, schichtförmige Tonminerale mit einem Verhältnis von Magnesium zu Aluminium von kleiner 1,7 herstellbar sein.

20 Diese Aufgabe wird überraschenderweise erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Hydrotalciten von hoher Reinheit, die anionische, schichtförmig aufgebaute gemischte Metallhydroxide gemäß der allgemeinen Formel



sind, worin x = von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten reicht, A für ein interstitielles Anion steht, n die Ladung des interstitiellen Anions ist, die bis zu 8, üblicherweise bis zu 4 beträgt, und z in ganzen Zahlen von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4 reicht, wobei man

30 (A) Metallalkoholat-Mischungen einsetzt, die aus zumindest einem oder mehreren zweiwertigen Metallen und zumindest einem oder mehreren dreiwertigen Metallen und aus mono-, di- oder trivalenten C1-bis C40- Alkoholen bestehen, wobei die zweiwertigen und dreiwertigen Metallalkoholate im wesentlichen in einem molaren Verhältnis eingesetzt werden, daß der

35

1 Stöchiometrie einer Zielverbindung gemäß obiger  
Summenformel entspricht und

5 (B) man das erhaltene Alkoholatgemisch mit Wasser hydro-  
lisiert, wobei das Hydrolysewasser überstöchiometrisch  
in Bezug auf die reaktiven Valenzen der eingesetzten  
Metalle eingesetzt wird.

Durch Kalcinierung kann daraus das entsprechende gemischte  
Metalloxid hergestellt werden.

10 Die Metallalkoholate sind durch Umsetzung von Metallen,  
die die Oxidationsstufe +II oder +III ausbilden können und  
Alkoholate zu bilden vermögen, mit mono-, di- oder  
trivalenten C1-bis C40- Alkoholen erhältlich, wobei die  
15 Herstellung der Metallalkoholate

(A) durch gemeinsames Vorlegen der Metalle und Zugabe des  
Alkohols oder

(B) getrennte Herstellung der Metallalkoholate ggf. mit  
unterschiedlichen Alkoholat-Resten oder

20 (C) nacheinander durch Vorlegen des einen Metalls, Zugabe  
des Alkohols, Zugabe des nächsten Metalls und ggf.  
erneuter Alkoholzugabe  
erfolgt.

25 Zur Herstellung der Alkoholate können als zweiwertige  
Metalle Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und als  
dreiwertige Metalle Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr  
eingesetzt werden.

30 Als als dritte oder weitere Metallkomponente können vor  
oder während der Hydrolyse beliebige wasserlösliche zwei-  
wertige oder dreiwertige Metalle als Metallsalze zugesetzt  
werden, wobei die Metallsalze gegenüber den Metallalkoho-  
laten im molaren Unterschuß verwendet werden.

35 Die Metallalkoholate werden so hergestellt, daß sie in  
einem molaren Verhältnis von divalenten zu trivalenten Me-  
tallalkoholaten von 1:2 bis 10:1 vorliegen und

1

anschließend hydrolisiert. Zur Abtrennung unlöslicher Komponenten kann das Alkoholat / Alkoholatgemisch vor der Hydrolyse filtriert werden.

5

10

Als Alkohole kommen mono-, di- und trivalente mit Kettenlängen von  $C_1$  bis  $C_{40}$  in Betracht, sie können verzweigt, unverzweigt oder ringförmig sein. Bevorzugt sind verzweigte und unverzweigte Alkohole mit Kettenlängen zwischen  $C_4$  und  $C_{20}$ , besonders bevorzugt mit Kettenlängen von  $C_6$  bis  $C_{14}$ . Zur erfindungsgemäßen Herstellung von anionischen, schichtförmigen Tonmineralen können die Metallalkoxide aus gleichen oder Mischungen von Alkoholen hergestellt werden.

15

20

25

30

Zur Herstellung hochreiner Tonminerale wird das zur Hydrolyse verwendete Wasser über Ionenaustauscher oder durch mehrfache Destillation gereinigt. Dem Hydrolysewasser können Hydroxid-Anionen und/oder beliebige wasserlösliche Anionen hinzugefügt sein. Als organische Anionen seien genannt insbesondere Alkoholatanionen aber auch Alkylethersulfate, Arylethersulfate und/oder Glykolethersulfate; und/oder als anorganische Anionen insbesondere Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Chlorid, Sulfat,  $B(OH)_4^-$  und/oder Polyoxometallanionen wie  $Mo_7O_{24}^{6-}$  oder  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . Als Gegenion wird bevorzugt  $NH_4^+$  verwendet. Die Anionen werden als interstitielle Anionen in dem bei der Hydrolyse entstehenden schichtförmigen Tonmineralien in das Gitter eingebaut. Es ist jedoch auch möglich, Anionen nachträglich durch Anionenaustausch als interstitielle Anionen in die anionischen, schichtförmigen Tonminerale einzubauen.

35

Der pH-Bereich des Hydrolysewasser kann von 0 bis 14 reichen, vorzugsweise von 1 bis 13. Die Temperatur des Hydrolysewassers kann von 5 bis 98 °C reichen, vorzugsweise von 20 bis 95 °C und besonders bevorzugt von 30 bis 90 °C.



Die erfindungsgemäß hergestellten Hydrotalcite weisen Schichtabstände (d-Werte) von größer  $> 7 \text{ \AA}$  auf, gemessen am d(003)-Reflex. Tabelle I gibt die Zusammensetzung und die physikalischen Daten von Beispielen der erfindungsgemäß hergestellten Mg(Zn)/Al-Tonminerale wieder.

Ver- bind- ung	Al/M <sup>2+</sup>	Formel	Ober- fläche [m <sup>2</sup> /g]	Poren- volumen [ml/g]	Poren- radius [Å]	Kristall- itgröße [Å]	d- Wert [Å]
1	2:1	MgAl <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> *4 H <sub>2</sub> O	244	0,26	23		7,72
2	1:1	Mg <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> *4 H <sub>2</sub> O	217	0,43	26	210	7,78
3	1:1,25	Mg <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> (OH) <sub>22</sub> *4 H <sub>2</sub> O	230	0,13	29		8,22
4	1:1,5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> *4 H <sub>2</sub> O	276	0,78	51		7,82
5	1:2	Mg <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>14</sub> *4 H <sub>2</sub> O	283	0,69	43	230	7,79
6	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>18</sub> *4 H <sub>2</sub> O	190	0,39	161		7,73
7	1:5	Mg <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>26</sub> *4 H <sub>2</sub> O	197	0,29	25		
8	1:10	Mg <sub>20</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>46</sub> *4 H <sub>2</sub> O	181	0,35	32	420	
9	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	180	0,32	29		8,73
10	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	190	0,76	174	400	7,79
11	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> *4 H <sub>2</sub> O	182	0,77	217		7,77
12	1:3	Mg <sub>18</sub> Al <sub>6</sub> (OH) <sub>48</sub> (Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> )*4 H <sub>2</sub> O	26	0,06	22		9,26
13	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> )*4 H <sub>2</sub> O	330	0,29	19		11,23
14	1:3	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	236	0,57	37	200	13,22
15	1:1,5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	145	0,24	26		8,98
16	1:1,5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	255	1,03	71		7,59
17	1:1,5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>10</sub> CO <sub>3</sub> *4 H <sub>2</sub> O	268	1,15	101		7,59
18	1:1,5	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O	375	0,06	37		amorph
19	1:3	Zn <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>18</sub> *4 H <sub>2</sub> O	180	0,44	100		amorph

Tabelle 1: a = aktiviert bei 550 °C für 3 h ,

b = gemessen am Hydrat

Metallhydroxide sind wichtige Vorstufen zur Herstellung von Metalloxiden. Die erfindungsgemäß hergestellten Metalloxide finden als hochreine Rohstoffe Verwendung für Feuerfestmaterialien, keramische Werkstoffe und Trägermaterialien für Katalysatoren. Die Metallhydroxide können als hochreine anorganische Ionentauscher und Molekularsiebe Verwendung finden, desweiteren als Zusatzstoffe zu Zahncrème als Antikariesschutz oder als Antiazidotika in der Pharmazie sowie als Additive für

Kunststoffe, zB. als Flammenschutzmittel und Vergilbungsstabilisatoren in PVC.

Die schichtförmigen, anionischen Tonminerale werden in hoher Reinheit hergestellt. Dies wird durch die erfindungsgemäße Umsetzung der Metalle mit Alkoholen zu Alkoholaten und nachfolgende Reinigung der Alkoholate etwa durch Filtration erreicht. Tabelle 2 enthält die Analysendaten der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen im Vergleich zu den Ausgangsmetallen und von durch Umsetzung von Metallsalzen hergestellten Vergleichsprodukten. Das Vergleichsprodukt A (VP A) wurde aus Metallsalzen, Nitratsalze in p.a.-Qualität, wie in der Literatur beschrieben erhalten. Vergleichsprodukt B (VP B) wurde durch Umsetzung von Metallhydroxiden hergestellt.

Substanz	Si	Fe	Mn	Ti	Zn	Ga	Na	Ca	Cu	Pb
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Mg-Pulver	64	204	129	< 1	13	< 5	86	11	10	75
Mg-Granulat	46	286	8	3	23	< 5	23	9	3	90
Al-Nadeln	980	2387	45	36	147	98	25	8	22	22
VP A	303	84	3	2	4	6	890	114	< 2	46
VP B	620	300	11	< 1	11	< 5	40	1650	< 2	40
6	50	68	8	< 1	15	< 5	5	8	< 2	< 10
3	62	70	15	< 1	5	< 5	6	17	< 2	40
1	60	75	19	< 2	25	< 5	6	11	< 2	20
9	58	72	8	1	15	< 5	6	20	4	10

Tabelle 2: Analysendaten der Spurenelementbestimmung mittels ICP

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Magnesium-Pulver bzw. Granulate und Aluminium-Nadeln eingesetzt. Die in Tabelle 2 gelisteten Daten zeigen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen die für viele Einsatzzwecke erforderliche hohe Reinheit besitzen. Besonders vorteilhaft ist die deutliche Reduzierung der Gehalte an

Alkali- und Erdalkalimetallen (Natrium und Calcium) sowie des Silizium- und Eisengehalts, da diese Elemente gerade bei Anwendungen in der Katalyse sehr nachteilig sind.

Die erfindungsgemäßen hergestellten Verbindungen weisen die typischen Röntgendiffraktogramme in Abb. 1 und Abb. 2 auf. Zum Vergleich dient das Röntgendiffraktogramm Abb. 3 einer Verbindung, welche aus einer Lösung von Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid hergestellt wurde. Hier liegt unverändert Aluminiumhydroxid neben Magnesiumhydroxid vor, es ist keine Bildung von Tonmineralen zu beobachten.

Aus den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen lassen sich durch Kalzinieren gemischte Metalloxide herstellen. Zum Kalzinieren wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einen Ofen bei Temperaturen zwischen 550 °C und 1500 °C über einen Zeitraum von 3 h bis 24 h verbracht. Die so hergestellten gemischten Metalloxide weisen die gleiche hohe Reinheit wie die erfindungsgemäßen gemischten Metallhydroxide auf.

In Tabelle 3 sind die Oberflächen von kalzinierten Verbindungen bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen aufgeführt. Um die hohe Oberflächenstabilität der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen im Vergleich zu einem durch Mischen der Metallhydroxide hergestellten Produkt zu verdeutlichen, wurde ein Vergleichsprodukt B (VP B) unter gleichen Bedingungen kalziniert. Das Vergleichsprodukt B besitzt das gleiche Verhältnis der Metalle wie das erfindungsgemäß hergestellte  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Verbindung / Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	3h / 550°C	3h / 750°C	3h / 950°C	3h / 1200°C	3h / 1500°C
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	190	132	106	33	6
VP B	138	73	43	32	1

Tabelle 3: Oberflächen der kalzinierten Verbindungen

In Tabelle 4 werden erfindungsgemäß hergestellte Metallhydroxide sowie die jeweils durch Kalzinieren daraus hergestellten Metalloxide aufgeführt.

Verbindung	Hydroxidvorstufe	kalziniertes Produkt
1	$\text{MgAl}_2(\text{OH})_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
2	$\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$
3	$\text{Mg}_3\text{Al}_4(\text{OH})_{22} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{O}_{11}$
6	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9$

Tabelle 4: Metalloxide aus Metallhydroxidvorstufen

Abb. 4 zeigt das Röntgendiffraktogramm eines aus Verbindung 1 (siehe Tabelle 1) hergestellten Spinells. Das Strichspektrum in Abb. 4 gibt zum Vergleich das Röntgendiffraktogramm aus der JCPDS-Kartei (Eintrag Nr. 21-1152  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , Spinell, syn) wieder. Der Vergleich zeigt, daß durch Kalzinieren der erfindungsgemäßen Verbindung 1 ein phasenreiner Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  entsteht.

### Beispiele

#### Allgemein

Zur Analyse der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden die Metallverhältnisse mittels induktiv gekoppelter Plasmaspektroskopie bestimmt. Ebenfalls nach dieser Methode werden die Verunreinigungen bestimmt. Die Bestimmung der kristallinen Phasen sowie der Kristallitgrößen und des Schichtebenenabstands am  $d(001)$  bzw.  $d(003)$ -Reflexes erfolgte durch Pulverdiffraktometrie. Der Nachweis der interstitiellen Ionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  etc.) erfolgte durch die Thermogravimetrie, nach dieser Methode wurde ebenfalls der Gehalt an Kristallwasser bestimmt. Alle diesbezüglichen Mengenangaben sind in Gewichtsprozent. Oberflächen und Porenradien wurden mittels BET (3-Punkt Methode) ermittelt, Porenvolumina zusätzlich mittels

1 Quecksilberporosimetrie. Zur Bestimmung des Wassergehaltes  
und der Menge der in den Schichten eingelagerten Ionen  
wird die Thermogravimetrie eingesetzt. Zum Kalzinieren  
5 wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Muffel-  
ofen Temperaturen zwischen 550 °C und 1500 °C ausgesetzt.

**Beispiel 1****Verbindung 1 aus Tabelle 1**

10 In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 15,5 g Aluminium-  
Nadeln und 6,5 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt  
man 239,6 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca.  
160 °C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol,  
erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
15 Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels  
eines Tropftrichters weitere 534,5 g Hexanol über einen  
Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90  
°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen in  
einer Vorlage bestehend aus 723,5 g deionisiertem Wasser  
20 (enthält 0,2 Gew.% Ammoniak) hydrolysiert. Es entsteht so-  
fort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol  
wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Wasserphase  
gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampfdestilla-  
tion abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry wird  
25 sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 98 %  
der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Alumi-  
niumoxid:Magnesiumoxid wie 73,2 %:26,8 % (berechnet 73%:  
27 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt:  
Rückstand 50,3 % entsprechend  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (theor. 49,7 %), -  
30 4  $\text{H}_2\text{O}$  (Kristallwasser) 24,9 % (theor. 25,2 %), - 4  $\text{H}_2\text{O}$   
25,4 % (theor. 25,2 %).

**Beispiel 2****Verbindung 6 aus Tabelle 1**

35 In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-Na-  
deln und 21,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt  
man 122 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca.  
160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol,

1  
erkenntlich an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels  
eines Tropftrichters weitere 574 g Hexanol über einen  
5 Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei  
90°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen  
in einer Vorlage bestehend aus 943 g deionisiertem Wasser  
(enthält 0,2 Gew.% Ammoniak) hydrolysiert. Es entsteht so-  
fort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol  
10 wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Wasserphase  
gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampfdestilla-  
tion abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry wird  
sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 98 %  
der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Alu-  
miniumoxid:Magnesiumoxid wie 32,2 %:67,8 % (berechnet 30%  
15 : 70%). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt:  
Rückstand 60,2 % entsprechend  $Mg_6Al_2O_9$  (theor. 59,5 %), -  
4  $H_2O$  (Kristallwasser) 13,2 % (theor. 12,5 %), - 9  $H_2O$   
27,0 % (theor. 28,0 %).

### 20 Beispiel 3

Verbindung 9 aus Tabelle 1

In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-Na-  
deln und 21,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt  
25 man 117 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca.  
160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol,  
erkenntlich an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels  
eines Tropftrichters weitere 574 g Hexanol über einen  
30 Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei  
90°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen  
in einer Vorlage bestehend aus 876 g deionisiertem Wasser  
und darin gelösten 32,2 g Ammoniumnitrat hydrolysiert. Es  
entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der überstehende  
35 Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Was-  
serphase gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampf-  
destillation abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry  
wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend

1 98% der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis  
Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 30,8 %:69,2 % (berechnet  
30 %:70 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt:  
5 Rückstand 52,5 % entsprechend  $Mg_6Al_2O_9$  (theor. 51,5 %), -  
4  $H_2O$  (Kristallwasser) 10,6 % (theor. 10,8 %), - 5  $H_2O$   
12,5 % (theor. 13,5 %), - 2  $H_2O$  - 2  $HNO_3$  24,9 % (theor.  
24,3 %).

#### 10 Beispiel 4

Verbindung 11 aus Tabelle 1

15 In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-  
Nadeln und 21,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt  
man 118 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca.  
160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol,  
erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels  
eines Tropftrichters weitere 574 g Hexanol über einen  
Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei  
20 90°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen  
in einer Vorlage bestehend aus 872 g deionisiertem Wasser  
und darin gelösten 27,8 g Ammoniumcarbonat hydrolysiert.  
Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der  
überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des  
25 in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine  
Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so  
erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute  
beträgt entsprechend 98 % der Theorie. Die ICP-Analyse  
ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 31,8  
30 %:68,2 % (berechnet 30 %:70 %). Die Auswertung der  
Thermogravimetrie ergibt: Rückstand 56,3 % entsprechend  
 $Mg_6Al_2O_9$  (theor. 56,9 %), - 4  $H_2O$  (Kristallwasser) - 1  $H_2O$   
15,2 % (theor. 14,9 %), - 6  $H_2O$  -  $H_2CO_3$  28,7 % (theor.  
28,2 %).

1

**Beispiel 5**

Verbindung 12 aus Tabelle 1

5 In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 8 g Aluminium-Nadeln und 21,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt man 118 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
10 Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 574 g Hexanol über einen Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen in einer Vorlage bestehend aus 542 g deionisiertem Wasser und darin gelösten 358 g Ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$   
15 hydrolysiert. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 98 % der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 30,9 %:69,1 % (berechnet 30 %:70 %), der Gehalt an  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  beträgt 42,0 % (theor. 41,5 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie  
20 ergibt: Rückstand 82,1 % entsprechend  $\text{Mg}_{18}\text{Al}_6\text{O}_{27} + \text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (theor. 79,0 %), - 12  $\text{H}_2\text{O}$  (Kristallwasser) - 24  $\text{H}_2\text{O}$  21,0 % (theor. 23,7 %).

30

**Beispiel 6**

Verbindung 17 aus Tabelle 1

In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 11,3 g Aluminium-Nadeln und 15,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt man 176 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
35 Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 456 g Hexanol über einen Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei



1 90°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen  
in einer Vorlage bestehend aus 782 g deionisiertem Wasser  
und darin gelösten 39,8 g Ammoniumcarbonat hydrolysiert.  
5 Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der  
überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des  
in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine  
Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so  
erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute  
10 beträgt entsprechend 98 % der Theorie. Die ICP-Analyse  
ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 49,0  
%:51,0 % (berechnet 46 %:54 %). Die Auswertung der  
Thermogravimetrie ergibt: Rückstand 53,0 % entsprechend  
Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (theor. 52,0 %), - 4 H<sub>2</sub>O (Kristallwasser) - H<sub>2</sub>O  
15 19,9 % (theor. 21,0 %), - 3 H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25,1 % (theor. 27,1  
%).

**Beispiel 7****Verbindung 18 aus Tabelle 1**

20 In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 11,3 g Aluminium-  
Nadeln und 15,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt  
man 176 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca.  
160°C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Hexanol,  
erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem  
25 Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels  
eines Tropftrichters weitere 456 g Hexanol über einen  
Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90  
°C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen in  
einer Vorlage bestehend aus 729 g deionisiertem Wasser und  
30 darin gelösten 92,7 g Ammoniumcitrat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> hydroly-  
siert. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der  
überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des  
in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine  
Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so erhal-  
35 tene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt  
entsprechend 98 % der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein  
Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 49,7 %:50,3 %  
(berechnet 46 %:54 %). Die Auswertung der Thermogravime-

1

trie ergibt: Rückstand 42,9 % entsprechend  $Mg_3Al_2O_6$  (theor. 39,9 %), - 4  $H_2O$  (Kristallwasser) 13,4 % (theor. 12,9 %), - 4  $H_2O$  -  $C_6H_8O_7$  42,9 % (theor. 38,7 %).

5

**Beispiel 8**

wie Verbindung 6 aus Tabelle 1  
aber getrennte Herstellung der Metallalkoholate

10

15

20

25

30

35

In einen 500 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-Nadeln vorgelegt. Dazu gibt man 50 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 160 °C beginnt die Umsetzung des Metalls mit dem Hexanol, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem Temperaturanstieg auf ca. 230 °C. Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 220 g Hexanol über einen Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C filtriert. In einen 500 ml Dreihalskolben werden 21,1 g Magnesium-Granulat vorgelegt. Dazu gibt man 120 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 150 °C beginnt die Umsetzung des Metalls mit dem Hexanol, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem Temperaturanstieg auf ca. 200 °C. Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 307 g Hexanol über einen Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C filtriert. Man vereinigt beide Alkoholate. Nun wird in drei aliquoten Teilen in einer Vorlage bestehend aus 943 g deionisiertem Wasser (enthält 0,2 Gew.% Ammoniak) hydrolysiert. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 96 % der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 32,1%:67,9 % (berechnet 30 %:70 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt: Rückstand 60,1 % entsprechend  $Mg_3Al_2O_6$  (theor. 59,5 %), - 4  $H_2O$  (Kristallwasser) 13,3 % (theor. 12,5 %), - 9  $H_2O$  26,9 % (theor. 28,0 %).

**Beispiel 9**

wie Verbindung 6 aus Tabelle 1  
aber Verwendung gemischter Alkohole

In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-Nadeln und 21,1 g Magnesium-Granulate vorgelegt. Dazu gibt man 120 g eines Gemisches aus Butanol, Hexanol und Octanol wie 1:7:2. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 150 °C beginnt die Umsetzung der Metalle mit dem Alkoholgemisch, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem Temperaturanstieg auf ca. 210 °C. Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 552 g des Alkoholgemisches über einen Zeitraum von 60 min. zu. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen in einer Vorlage bestehend aus 900 g deionisiertem Wasser (enthält 0,2 Gew.% Ammoniak) hydrolysiert. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol wird abdekantiert, zur Entfernung des Butanols und geringer Mengen des in der Wasserphase gelösten Hexanols und Octanols werden durch eine Wasserdampfdestillation abgestrippt. Der so erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 97 % der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Magnesiumoxid wie 32,2 %:67,8 % (berechnet 30%:70 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt: Rückstand 60,4 % entsprechend  $Mg_6Al_2O_9$  (theor. 59,5 %), - 4  $H_2O$  (Kristallwasser) 13,0 % (theor. 12,5 %), - 9  $H_2O$  27,1 % (theor. 28,0 %).

**Beispiel 10**

Verbindung 19 aus Tabelle 1  
Umsetzung eines Metallalkoholates  
und einem Metall plus Alkohol

In einen 1000 ml Dreihalskolben werden 7,9 g Aluminium-Nadeln vorgelegt. Dazu gibt man 50 g Hexanol. Die Mischung wird erhitzt. Bei ca. 160 °C beginnt die Umsetzung des Metalls mit dem Hexanol, erkennbar an der Entwicklung von Wasserstoff und einem Temperaturanstieg auf ca. 230 °C.

1

5

10

15

20

25

30

35

Man tropft nun mittels eines Tropftrichters weitere 220 g Hexanol über einen Zeitraum von 60 min. zu. Hierzu fügt man 115,3 g Zinkdiethanolat. Man läßt die Mischung auf 90°C abkühlen und filtriert. Das Filtrat wird in drei aliquoten Teilen in einer Vorlage bestehend aus 510 g deionisiertem Wasser (enthält 0,2 Gew.% Ammoniak) hydrolysiert. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Der überstehende Alkohol wird abdekantiert, geringe Mengen des in der Wasserphase gelösten Alkohols können durch eine Wasserdampfdestillation abgestrippt werden. Der so erhaltene Slurry wird sprühgetrocknet. Die Ausbeute beträgt entsprechend 96 % der Theorie. Die ICP-Analyse ergibt ein Verhältnis Aluminiumoxid:Zinkoxid wie 16,8 %:83,2 % (berechnet 17 %:83 %). Die Auswertung der Thermogravimetrie ergibt: Rückstand 72,2 % entsprechend  $\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  (theor. 71,6 %), - 4  $\text{H}_2\text{O}$  (Kristallwasser) 9,1 % (theor. 8,7 %), - 9  $\text{H}_2\text{O}$  19,5 % (theor. 19,7 %).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydrotalciten von hoher Reinheit, die anionische, schichtförmig aufgebaute gemischte Metallhydroxide gemäß der allgemeinen Formel



sind, worin x = von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten reicht, A für ein interstitielles Anion steht, n die Ladung des interstitiellen Anions ist und z in ganzen Zahlen von 1 bis 6 reicht, sowie zur Herstellung von durch Kalzinieren aus diesen erhältlichen Metalloxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) Metallalkoholat-Mischungen einsetzt, die aus zumindest einem oder mehreren zweiwertigen Metallen und zumindest einem oder mehreren dreiwertigen Metallen und aus mono-, di- oder trivalenten C1-bis C40-Alkoholaten bestehen, wobei die zweiwertigen und dreiwertigen Metallalkoholate im wesentlichen in einem molaren Verhältnis eingesetzt werden, daß der Stöchiometrie einer Zielverbindung gemäß obiger Summenformel entspricht und

(B) man das erhaltene Alkoholatgemisch mit Wasser hydrolysiert, wobei das Wasser zur Hydrolyse überstöchiometrisch in Bezug auf die reaktiven Valenzen der eingesetzten Metalle eingesetzt wird.

1

5

10

15

20

25

30

35

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallalkoholate zuvor durch Umsetzung von Metallen, die die Oxidationstufe +II oder +III ausbilden können, mit den Alkoholen gemäß Anspruch 1 herstellt, wobei die Herstellung der Metallalkoholate

(A) durch gemeinsames Vorlegen der Metalle und Zugabe des Alkohols oder

(B) getrennte Herstellung der Metallalkoholate ggf. mit unterschiedlichen Alkoholat-Resten oder

(C) nacheinander durch Vorlegen des einen Metalls, Zugabe des Alkohols, Zugabe des nächsten Metalls und ggf. erneuter Alkoholzugabe

erfolgt.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als zweiwertige Metalle Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und als dreiwertige Metalle Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man vor oder während der Hydrolyse als dritte oder weitere Metallkomponente wasserlösliche zweiwertige und/oder dreiwertige Metalle als Metallsalze zusetzt, wobei die Metallsalze gegenüber den Metallalkoholaten im molaren Unterschluß verwendet werden und das molare Verhältnis der zweiwertigen und dreiwertigen Metalle gemäß Anspruch 1 beibehalten wird.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Hydrolyse Wasser einsetzt, das organische oder anorganische wasserlösliche Anionen enthält

1 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß man für die  
Hydrolyse Wasser einsetzt, das folgende wasserlösliche  
5 Anionen enthält

- a. Hydroxid-Anionen und/oder
- b. organische Anionen, insbesondere Alkoholate,  
Alkylethersulfate, Arylethersulfate und/oder  
Glykolethersulfate und/oder
- 10 c. anorganische Anionen, insbesondere Carbonat,  
Hydrogencarbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat  
und/oder Polyoxometallanionen,

wobei das Gegenion bevorzugt Ammonium ist und von den  
Anionen Hydroxid-Ionen bevorzugt sind.

15 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß man das  
Alkoholat/ Alkoholatgemisch vor der Hydrolyse filtriert.

20 8. Verwendung der Metalloxide, hergestellt gemäß einem  
der vorhergehenden Ansprüche, als Trägermaterial, insbe-  
sondere für Katalysatoren.

25 9. Verwendung der Metalloxide, hergestellt gemäß einem  
der Ansprüche 1 bis 7, als hochreine keramische  
Werkstoffe.

30 10. Verwendung der Metallhydroxide, hergestellt gemäß  
einem der Ansprüche 1 bis 7, als hochreine anorganische  
Ionenaustauscher und Molekularsiebe.

11. Verwendung der Metallhydroxide, hergestellt gemäß  
einem der Ansprüche 1 bis 7, als Additive für Kunststoffe.

35 12. Verwendung der Metallhydroxide, hergestellt gemäß  
einem der Ansprüche 1 bis 7, als pharmazeutischer  
Wirkstoff, insbesondere als Antiacidotikum und Antikaries-  
Wirkstoff.

1

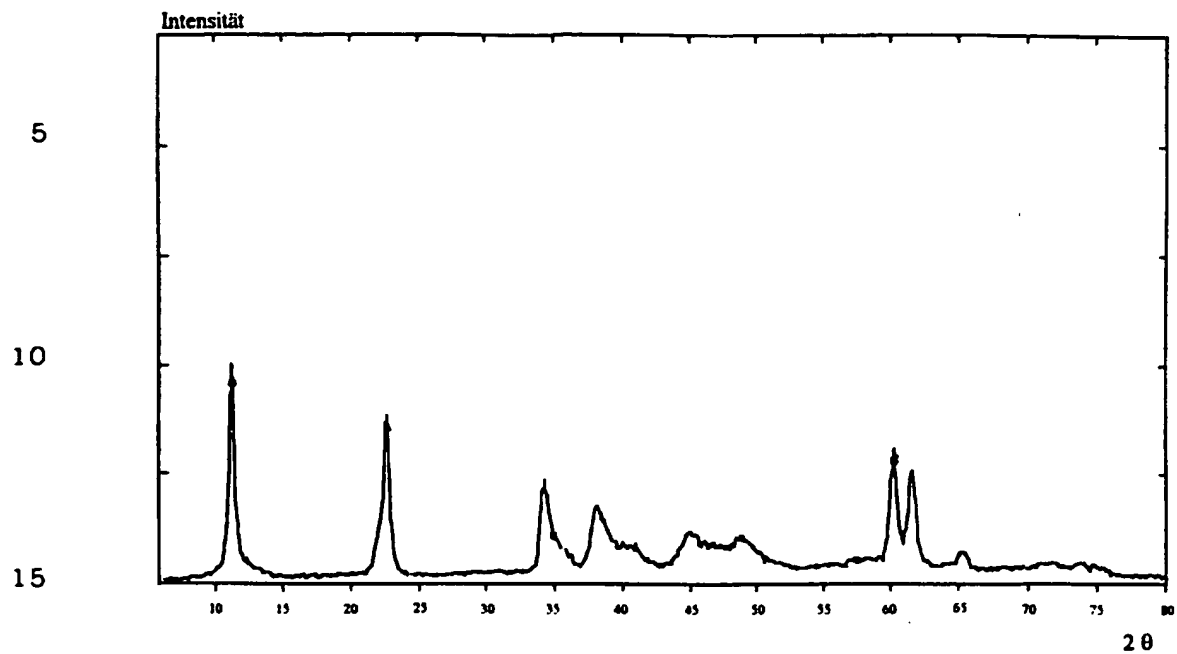


Abb. 1: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
(Verbindung 6 aus Tabelle 1)

20

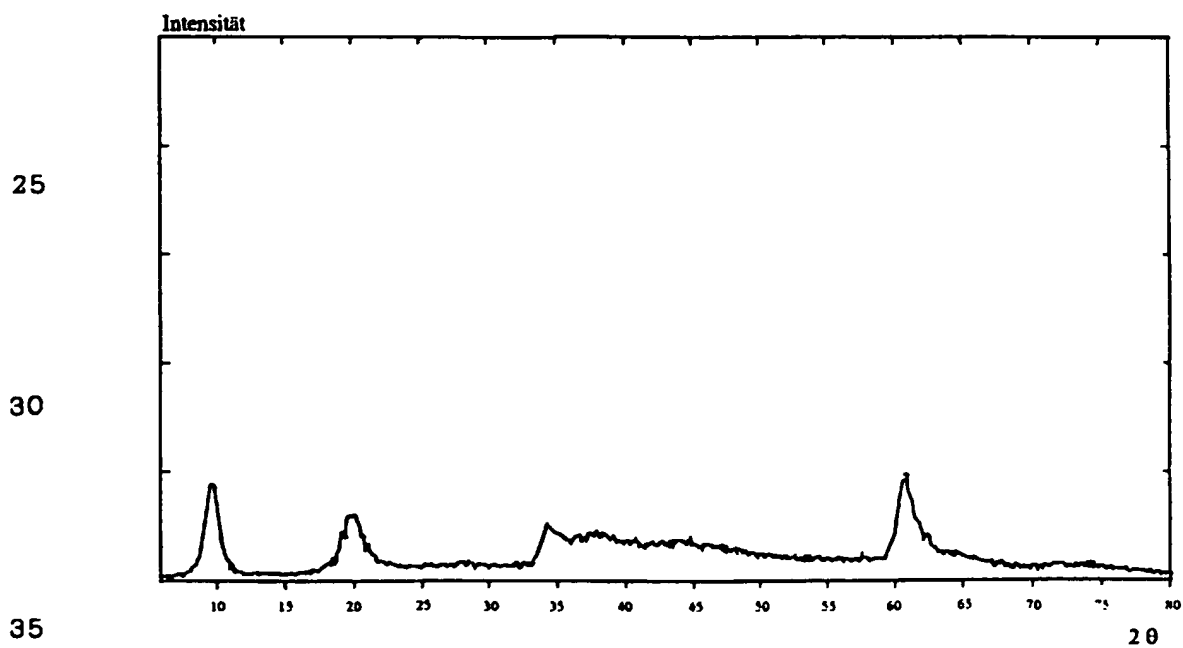


Abb. 2: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$   
(Verbindung 9 aus Tabelle 1)



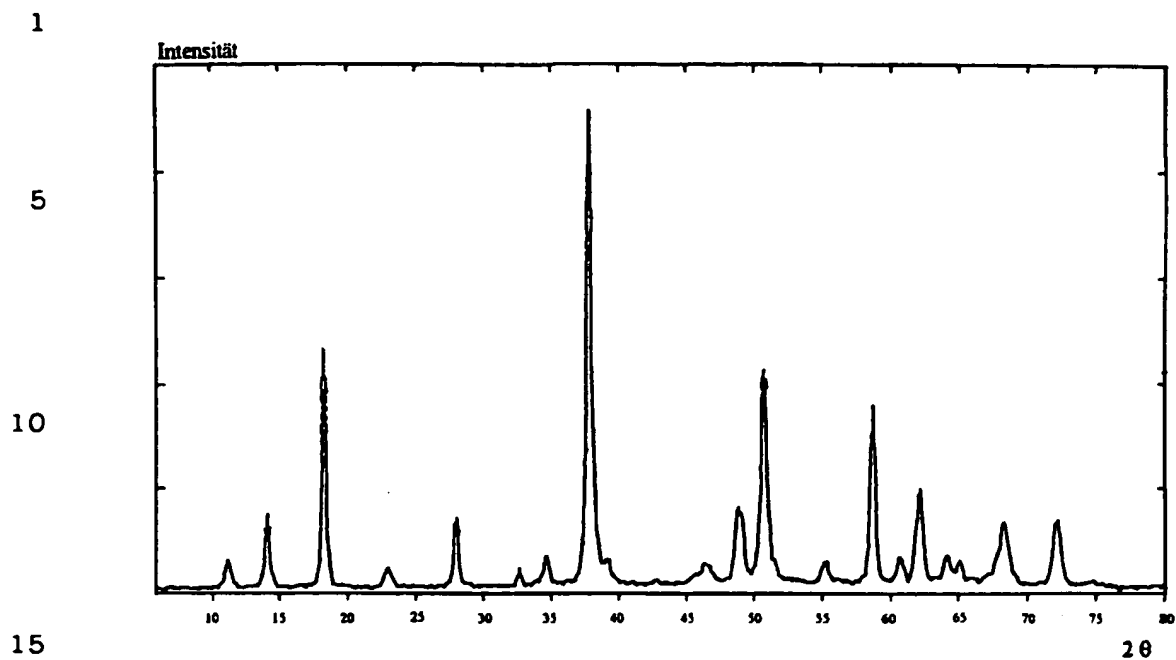


Abb. 3: Röntgendiffraktogramm einer Mischung aus Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid als Vergleichsprodukt

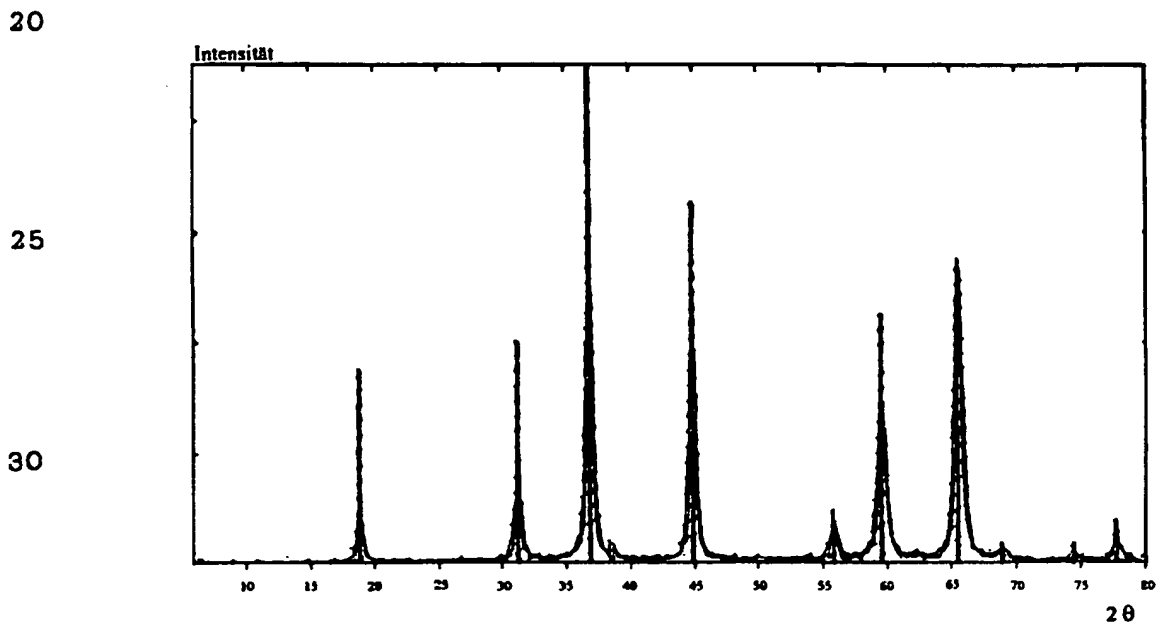


Abb. 4: Röntgendiffraktogramm von  $MgAl_2O_4$ , eines erfindungsgemäß hergestellten Spinells

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 96/00149

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01F7/00 C01B13/32 B01J32/00 C04B35/44 B01J41/10  
A61K33/08 A61K33/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01F C01B B01J C04B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,93 21961 (DOW CHEMICAL CO) 11 November 1993 see claims 3,6; example 1 ---	1,3
X	CATALYSIS TODAY, vol. 11, 1 January 1991, pages 173-291, XP000537043 CAVANI F ET AL: "HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS" see the whole document ---	8-12
X	US,A,3 650 704 (KUMURA TERUHIKO ET AL) 21 March 1972 see column 1, line 6 - line 7 see column 3, line 21 - line 27 ---	12
A	---	4
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "d" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 1996

Date of mailing of the international search report

24.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 65) epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 96/00149

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 084 209 (BURBA III JOHN L ET AL) 28 January 1992	
A	--- EP,A,0 207 811 (DOW CHEMICAL CO) 7 January 1987	
A	--- EP,A,0 103 034 (DOW CHEMICAL CO) 21 March 1984	
A	--- WO,A,93 22237 (HUBER CORP J M) 11 November 1993 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 96/00149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9321961	11-11-93	NONE	
US-A-3650704	21-03-72	CH-A- 490089 DE-A- 1592126 FR-M- 7588 FR-A- 1532167 GB-A- 1185920 US-A- 3539306	15-05-70 29-10-70 12-01-70 27-11-68 25-03-70 10-11-70
US-A-5084209	28-01-92	CA-A- 2054937 DE-D- 69105700 DE-T- 69105700 EP-A- 0484829 JP-A- 5043223 US-A- 5418271 US-A- 5443761	07-05-92 19-01-95 01-06-95 13-05-92 23-02-93 23-05-95 22-08-95
EP-A-0207811	07-01-87	AU-B- 595214 AU-B- 5975486 CN-A- 1063266 DE-D- 3688954 DE-T- 3688954 JP-A- 62036007 US-A- 4990268 US-A- 5015409 US-A- 5154932 US-A- 5232627 US-A- 5418271 US-A- 5443761	29-03-90 22-01-87 05-08-92 07-10-93 23-12-93 17-02-87 05-02-91 14-05-91 13-10-92 03-08-93 23-05-95 22-08-95
EP-A-0103034	21-03-84	NONE	
WO-A-9322237	11-11-93	AU-B- 5155893	29-11-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00149

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C01F/00 C01B13/32 B01J32/00 C04B35/443 B01J41/10  
 A61K33/08 A61K33/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01F C01B B01J C04B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,93 21961 (DOW CHEMICAL CO) 11. November 1993 siehe Ansprüche 3,6; Beispiel 1 ---	1,3
X	CATALYSIS TODAY, Bd. 11, 1. Januar 1991, Seiten 173-291, XP000537043 CAVANI F ET AL: "HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS" siehe das ganze Dokument ---	8-12
X	US,A,3 650 704 (KUMURA TERUHIKO ET AL) 21. März 1972 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 7 ---	12
A	---	4
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24. 05. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/00149

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 084 209 (BURBA III JOHN L ET AL) 28.Januar 1992	
A	--- EP,A,0 207 811 (DOW CHEMICAL CO) 7.Januar 1987	
A	--- EP,A,0 103 034 (DOW CHEMICAL CO) 21.März 1984	
A	--- WO,A,93 22237 (HUBER CORP J M) 11.November 1993 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/00149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9321961	11-11-93	KEINE	
US-A-3650704	21-03-72	CH-A- 490089	15-05-70
		DE-A- 1592126	29-10-70
		FR-M- 7588	12-01-70
		FR-A- 1532167	27-11-68
		GB-A- 1185920	25-03-70
		US-A- 3539306	10-11-70
US-A-5084209	28-01-92	CA-A- 2054937	07-05-92
		DE-D- 69105700	19-01-95
		DE-T- 69105700	01-06-95
		EP-A- 0484829	13-05-92
		JP-A- 5043223	23-02-93
		US-A- 5418271	23-05-95
		US-A- 5443761	22-08-95
EP-A-0207811	07-01-87	AU-B- 595214	29-03-90
		AU-B- 5975486	22-01-87
		CN-A- 1063266	05-08-92
		DE-D- 3688954	07-10-93
		DE-T- 3688954	23-12-93
		JP-A- 62036007	17-02-87
		US-A- 4990268	05-02-91
		US-A- 5015409	14-05-91
		US-A- 5154932	13-10-92
		US-A- 5232627	03-08-93
		US-A- 5418271	23-05-95
		US-A- 5443761	22-08-95
EP-A-0103034	21-03-84	KEINE	
WO-A-9322237	11-11-93	AU-B- 5155893	29-11-93